

511,169

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

Rec'd PCT/PTO

14 OCT 2004

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2003年10月23日 (23.10.2003)

PCT

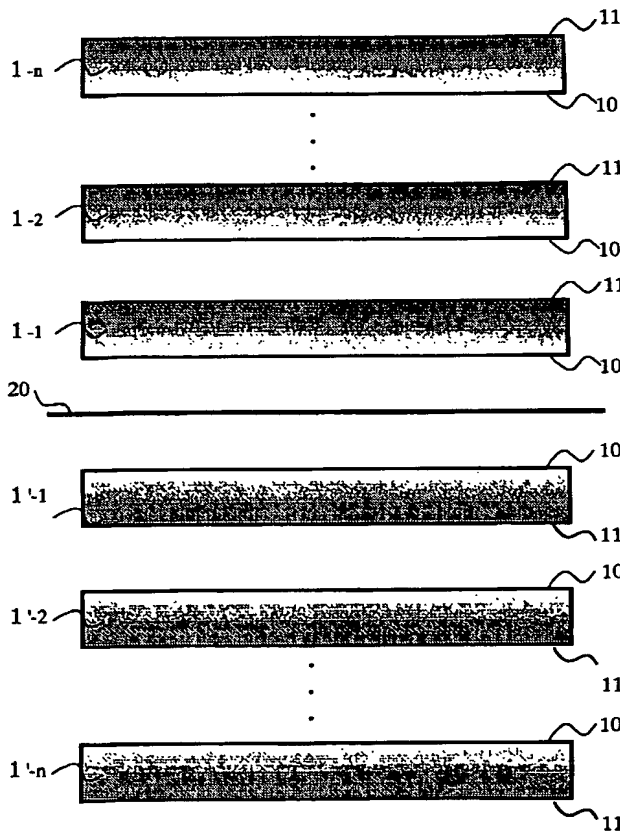
(10) 国際公開番号
WO 03/087470 A1

- (51) 国際特許分類: D21H 13/50, H01M 4/96
- (21) 国際出願番号: PCT/JP03/04482
- (22) 国際出願日: 2003年4月9日 (09.04.2003)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ: 特願2002-114725 2002年4月17日 (17.04.2002) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三菱レイヨン株式会社 (MITSUBISHI RAYON CO., LTD.) [JP/JP]; 〒108-8506 東京都港区港南一丁目6番4 1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 浜田 光夫 (HAMADA, Mitsuo) [JP/JP]; 〒440-8601 愛知県豊橋市牛川通四丁目1番地の2 三菱レイヨン株式会社豊橋事業所内 Aichi (JP). 大橋 英彦 (OHASHI, Hidehiko) [JP/JP]; 〒440-8601 愛知県豊橋市牛川通四丁目1番地の2 三菱レイヨン株式会社豊橋事業所内 Aichi (JP). 三原 和茂 (MIHARA, Kazushige) [JP/JP]; 〒440-8601 愛知県豊橋市牛川通四丁目1番地の2 三菱レイヨン株式会社豊橋事業所内 Aichi (JP). 千葉 知義 (CHIBA, Tomoyoshi) [JP/JP]; 〒440-8601 愛知県豊橋市牛川通四丁目1番地の2 三菱レイヨン株式会社豊橋事業所内 Aichi (JP). 中村 誠 (NAKAMURA, Makoto) [JP/JP]; 〒739-0693 広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨン株式会社中央技術研究所内 Hiroshima (JP).

[続葉有]

(54) Title: CARBON FIBER PAPER AND POROUS CARBON ELECTRODE SUBSTRATE FOR FUEL CELL THEREFROM

(54) 発明の名称: 炭素繊維紙およびそれを用いた燃料電池用多孔質炭素電極基材



(57) Abstract: A carbon fiber paper comprising carbon fibers exhibiting a surface area ratio of 1.05 or higher; and a porous carbon electrode substrate for fuel cell comprising this carbon fiber paper as a constituent. The electrode substrate for fuel cell has carbon fibers uniformly dispersed therein and is flexible. The carbon fiber paper is suitable for production of the electrode substrate.

(57) 要約: 表面積比が1.05以上である炭素繊維を含む炭素繊維紙が提供され、また、この炭素繊維紙を構成要素として有する燃料電池用多孔質炭素電極基材が提供された。本発明の燃料電池用電極基材は、炭素繊維の分散が均一でかつ柔軟性を有する。また本発明の炭素繊維紙は、この電極基材を製造するに好適である。

WO 03/087470 A1

Best Available Copy



(74) 代理人: 宮崎 昭夫, 外(MIYAZAKI, Teruo et al.); 〒
107-0052 東京都港区赤坂1丁目9番20号第16興
和ビル8階 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (国内): CN, KR, US.

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY,
CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC,
NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される
各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。

明細書

炭素繊維紙およびそれを用いた燃料電池用多孔質炭素電極基材

技術分野

本発明は、炭素繊維紙及びそれを用いた燃料電池用多孔質炭素電極基材に関する。

背景技術

燃料電池用の電極には、ガス拡散・透過性、ハンドリングに耐えるための強度、柔軟性、電極製造時や電極を組んだときの圧縮に耐える強度等が必要とされる。また、特に固体高分子型燃料電池はリン酸型燃料電池に比べて小型のものが要求されており、電極も薄型のものが必要とされている。このような燃料電池用の電極としては、炭素繊維紙や炭素繊維織物を基材としたものが主流となっている。特に炭素繊維紙においては、炭素繊維の分散状態が重要であり、炭素繊維同士が開織せずに収束した状態で紙を形成してしまうと、それにより厚みムラ、ガス透過性のムラが生じたり、電極基材に触媒を均一に塗布することが困難になる等の問題があった。

例えば、特開平11-185771号公報では、炭素繊維化可能な繊維径1～4 μ mの繊維、または、繊維径0.5～3 μ mの炭素繊維を用いた抄紙体が開示されている。このように細径繊維を用いることにより、電極内部の電気抵抗低減化に寄与するが、紙に加工する時の繊維の分散は非常に困難であり、均一に炭素繊維が分散した炭素繊維紙は得がたく、この抄紙体を用いて電極基材を作成した場合、厚みムラなどの前述した問題が生じた。

発明の開示

本発明は、上記のような問題点を克服し、炭素繊維の分散がより均一でかつ柔

軟性を有する燃料電池用電極基材およびこの電極基材を製造するに好適な炭素繊維紙を提供することを目的とする。

本発明により、表面積比が1.05以上である炭素繊維を含むことを特徴とする炭素繊維紙が提供される。

前記炭素繊維の平均直径が5 μm 未満であることが好ましい。

前記炭素繊維の平均直径が3 μm を超えることが好ましい。

前記炭素繊維の平均繊維長が2 mm以上18 mm以下であることが好ましく、3 mm以上6 mm以下であることがより好ましい。

炭素繊維紙が湿式抄紙により得られるものであることが好ましい。

湿式抄紙により得られる炭素繊維紙においては、炭素繊維紙の抄紙方向の引張強度であるMD強度と、抄紙方向と90度をなす幅方向の引張強度であるCMD強度との比が、MD強度/CMD強度として、1.0以上2.5以下であることが好ましい。

本発明により、上記炭素繊維紙を有することを特徴とする燃料電池用多孔質炭素電極基材が提供される。

この燃料電池用多孔質炭素電極基材において、炭化樹脂を含む炭素繊維紙が2枚以上積層された構造を有する燃料電池用多孔質炭素電極基材であって、該炭素繊維紙の少なくとも1枚が、前記表面積比が1.05以上である炭素繊維を含む炭素繊維紙であることが好ましい。

この燃料電池用多孔質炭素電極基材において、前記炭化樹脂を含む複数の炭素繊維紙が同一のものからなり、さらにはその同一面がそれぞれ表側となるように積層された構造を有することが好ましく、あるいは、前記炭化樹脂を含む炭素繊維紙として、前記表面積比が1.05以上である炭素繊維を含む炭素繊維紙である第1の炭素繊維紙とは別に、平均直径6 μm 以上20 μm 以下かつ平均繊維長2 mm以上18 mm以下の炭素繊維を含む炭素繊維紙である第2の炭素繊維紙を

少なくとも1枚有することが好ましい。

燃料電池用多孔質炭素電極基材において、前記表面積比が1.05以上である炭素繊維を含む炭素繊維紙が少なくとも一方の最外層に配置され、該最外層の炭素繊維紙の外側面の表面粗さが5 μ m以下であることが好ましい。

燃料電池用多孔質炭素電極基材が、厚みが0.05mm以上0.5mm以下で嵩密度が0.3g/cm³以上0.8g/cm³以下であり、かつ、歪み速度10mm/min、支点間距離2cmおよび試験片幅1cmの条件での3点曲げ試験において曲げ強度が50MPa以上でかつ曲げの際のたわみが1.5mm以上であることが好ましい。

燃料電池用多孔質炭素電極基材の引張強度が25MPa以上であることが好ましい。

燃料電池用多孔質炭素電極基材が、外径40cm以下のロールに巻き取り可能であり、かつ、長さが1m以上であることが好ましい。

燃料電池用多孔質炭素電極基材が、炭化樹脂を10質量%以上50質量%以下含むことが好ましい。

燃料電池用多孔質炭素電極基材において、炭素繊維紙の抄紙方向の面抵抗であるMD面抵抗と抄紙方向と90度をなす幅方向の面抵抗であるCMD面抵抗の比が、MD面抵抗/CMD面抵抗として、1.0以上2.5以下であることが好ましい。

図面の簡単な説明

図1は、本発明の電極基材の一形態を説明するための概念図である。

図2は、本発明の電極基材の別の形態を説明するための概念図である。

図3は、本発明の電極基材を製造する際に用いることのできる、連続式加熱ロールプレス装置を説明するための概念図である。

図4は、本発明の電極基材を製造する際に用いることのできる、ダブルベルト

プレス装置を説明するための概念図である。

図5は、複数枚の炭素繊維紙が積層された構造の電極基材を製造する際に用いることのできる、ダブルベルトプレス装置を説明するための概念図である。

1、1'、1''：樹脂含浸炭素繊維紙、2：離形剤コーティング基材、3a、3b：連続ベルト装置、4：予熱ゾーン、5：加熱加圧ゾーン、10：樹脂含浸炭素繊維紙の抄紙裏面、11：樹脂含浸炭素繊維紙の抄紙表面、20中心線。

発明を実施するための最良の形態

本発明の炭素繊維紙には、表面積比が1.05以上である炭素繊維（以下、場合により、「高表面積比炭素繊維」という。）を含ませる。

炭素繊維はその前駆体繊維の製造方法により、繊維表面構造が平滑になったり、凹凸状になったりする。例えば、炭素繊維の前駆体繊維を湿式紡糸して得られるアクリル繊維表面にはフィブリル構造に由来した凹凸状の構造が形成され、一般にこの表面構造は炭素繊維まで受け継がれる。従って、前駆体繊維を湿式紡糸することにより高表面積比炭素繊維を得ることができる。この表面構造の形態により、繊維の摩擦係数は異なってくる。特に表面積比が高い繊維であると摩擦係数が低くなるため、繊維は収束せずに開繊しやすくなり、好ましい。以上の高い開繊性の観点から、表面積比が1.05以上である炭素繊維では、前記した理由から開繊性が高くなる。これにより、抄紙工程におけるバンドル状の炭素繊維の収束物は減少し、炭素繊維がより均一に分散する。

本発明の炭素繊維紙では、収束物の形成を極力減らす観点から、前記高表面積比炭素繊維が50質量%以上含まれることが好ましく、さらに好ましくは70質量%以上含まれることが好ましい。

同様に、開繊性を高める観点から、炭素繊維紙に含まれる炭素繊維の全てが上記高表面積比炭素繊維であることが好ましい。

また、本発明で用いる上記高表面積比炭素繊維は平均直径が5 μm 未満であることが好ましい。このような細径炭素繊維を用いることにより、多孔質炭素電極基材の曲げ強さや柔軟性そして高い電気伝導性を実現することができる。炭素繊維紙中の炭素繊維が、平均直径が5 μm 以上の炭素繊維のみであると、炭素繊維紙が柔軟性に劣り、繊維間の結着点が少なくなる傾向があり、このような炭素繊維紙を用いて作製した電極は抵抗が大きくなる傾向がある点で不利である。一方、抄紙における炭素繊維の分散性の観点から、上記高表面積比炭素繊維の平均直径は3 μm を越えることが好ましい。平均直径を3 μm より太くすることにより、炭素繊維紙が緻密になってガスの透過性が低下することを防ぐことができ、好ましい。

一方、上記高表面積比炭素繊維の平均繊維長は、電極基材の強度や炭素繊維の均一な分散性の観点から、2 mm以上18 mm以下にすることが好ましく、2 mm以上10 mm以下とすることがより好ましく、3 mm以上6 mm以下とするのがさらに好ましい。繊維長を2 mm以上とすることにより繊維同士の絡み合いが少なくなることを良好に防止でき、優れた電極基材の強度が得られる。また、18 mm以下であると、繊維の分散媒体中への分散性が優れたものになり、分散ムラが抑えられた炭素繊維紙を得ることができる。

本発明の炭素繊維紙に含まれる炭素繊維はポリアクリロニトリル系炭素繊維、ピッチ系炭素繊維、レーヨン系炭素繊維などいずれであっても良いが、機械的強度が比較的高いポリアクリロニトリル系炭素繊維が好ましく、特に炭素繊維紙中の炭素繊維がポリアクリロニトリル系炭素繊維のみからなることが好ましい。ここでいうポリアクリロニトリル系炭素繊維とは、原料としてアクリロニトリルを主成分とするポリマーを用いて製造されるものである。ポリアクリロニトリル系炭素繊維は、例えば、アクリロニトリル系繊維を紡糸する製糸工程、200°C以上

400°C以下の空気雰囲気中で該繊維を加熱焼成して酸化繊維に転換する耐炎化工程、窒素、アルゴン、ヘリウム等の不活性雰囲気中でさらに300°C以上2500°C以下に加熱して炭化する炭化工程を経て得ることができ、複合材料強化繊維として好適に使用できるものである。そのため、他の炭素繊維に比べて強度が強く、機械的強度の強い炭素繊維紙を形成することができる。このポリアクリロニトリル系炭素繊維は、電極基材の柔軟性維持の観点から、炭素繊維紙中に50質量%以上、さらに好ましくは70質量%以上含まれることが好ましい。

本発明の炭素繊維紙はバインダーとして有機高分子化合物を含むことが好ましい。有機高分子化合物としては、ポリビニルアルコール（PVA）、ポリ酢酸ビニル、ポリエステル、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、アクリル樹脂、ポリウレタン樹脂などの熱可塑性樹脂やフェノール樹脂、エポキシ樹脂、メラミン樹脂、尿素樹脂、アルキド樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、アクリル樹脂、ポリウレタン樹脂などの熱硬化樹脂の他、熱可塑性エラストマー、ブタジエン・スチレン共重合体（SBR）、ブタジエン・アクリロニトリル共重合体（NBR）等のエラストマー、ゴム、セルロースなどを用いることができる。具体的には、ポリビニルアルコール、ポリアクリロニトリル、セルロース、ポリ酢酸ビニル等が好ましく用いられる。

また、有機高分子化合物の形態としてはパルプ状や短繊維状が好ましい。ここでいうパルプ状とは繊維状の幹から直径が数 μm 以下のフィブリルを多数分岐した構造である。このパルプ状の有機高分子化合物を用いたシート状物は繊維同士の絡み合いが効率よく形成されており、薄いシート状物であってもその取り扱い性に優れているという特徴を有している。また、短繊維とは繊維系または繊維のトウを所定の長さにカットして得られるものである。短繊維の長さは、バインダーとしての結着性や分散性の点から、2mm以上12mm以下が好ましい。

また、有機高分子化合物としてはパルプ状もしくは短繊維状のポリビニルアルコールが好ましい。また、ポリビニルアルコールの重合度は300以上2500以下であることが好ましい。ポリビニルアルコールは抄紙工程での結着力に優れるため、炭素短繊維の脱落が少なくバインダーとして好ましい。また、ポリビニルアルコールは電極基材を製造する最終段階の炭素化過程で大部分が分解・揮発してしまい、空孔を形成する。この空孔の存在により、水及びガスの透過性が向上するため好ましい。

炭素繊維紙における有機高分子化合物の含有率は、5質量%以上40質量%以下の範囲にあるのが好ましい。より好ましくは10質量%以上30質量%以下の範囲である。炭素繊維紙に後述する樹脂を含浸し、焼成して得られる電極基材の電気抵抗を低くするためには、有機高分子化合物の含有量は少ない方がよく、含有率は40質量%以下が好ましい。炭素繊維紙の強度および形状を保つという観点から、含有率は5質量%以上が好ましい。

炭素繊維紙を作製するための抄紙方法としては、液体の媒体中に炭素繊維を分散させて抄造する湿式法や、空気中に炭素繊維を分散させて降り積もらせる乾式法が適用できるが、中でも湿式法が好ましい。また、生産性および得られる炭素繊維紙の機械的強度の観点からバッチ式より連続的な方法が良い。連続的に湿式抄紙する方法としては、パルプなどの繊維から紙等を連続抄紙する公知の方法を採用することができる。その例として円網式、長網式、短網式などの連続抄紙方法があげられる。パルプなどの繊維と比較して炭素繊維同士の結着力は弱いため、円網式で連続抄造するにはバインダーを相当量必要とする。このため長網式または短網式の方法が好ましい。手漉き抄紙法で得られる炭素繊維紙は連続抄紙法で得られるものと比較して、厚く、嵩密度が小さいものができる。そのため、樹脂を含浸してプレスしても強度に劣る傾向がある点で、また、目付のコン

トロールが容易とは言えない点で不利である。従って、手漉き抄紙法より連続抄紙法のほうが好ましい。

また、炭素繊維紙に水流を噴射することにより、孔径 $50\mu\text{m}$ 以上 $200\mu\text{m}$ 以下の孔を連続的に開口するとともに炭素繊維同士の絡みを強めた状態にすることも好ましい。このように開口することにより、ガス透過性が向上するだけでなく、開口しない場合よりも炭素繊維紙の長手方向の強度が上昇する。ガス透過性を向上させる方法としては、細い針で穴を開ける方法や、発泡性の樹脂を含浸させ空洞をつくる方法もあるが、これらは電極基材の強度低下につながるという点で不利であるため、上記水流噴射のほうが好ましい。また、水流噴射によっても炭素繊維紙の目付は変化しないため、導電性低下の問題は生じない。

さらに、連続的に開口するために、開口処理を一定間隔で行うことができる。一定間隔で連続的に開口することにより均一にガス透過性を向上させる効果がある。

孔径 $50\mu\text{m}$ 以上 $200\mu\text{m}$ 以下の孔を連続的に開口するとともに炭素繊維同士の絡みを強めた状態にするためには、孔径 $5\mu\text{m}$ 以上 $50\mu\text{m}$ 以下の穴が等間隔で並んだノズルから高圧水流を一定時間ごとに炭素繊維紙に噴射し、これに噴射された部分にあった炭素繊維を移動させ、近くの炭素繊維と絡める。炭素繊維同士の絡みの強弱は水流噴射の圧力によって調整することができる。

前述したように、炭素繊維同士を結着させるバインダーとして、適当量の有機高分子物質を混ぜることが好ましい。例えばパルプ状もしくは短繊維状の、有機高分子化合物を炭素繊維に混入する方法としては、炭素繊維とともに水中で攪拌分散させる方法と、直接混ぜ込む方法がある。しかしながら、炭素短繊維は導電性が高く、電気設備の短絡原因になりやすいことや均一に分散させることが重要であるという観点から、水中で攪拌分散させる方法が好ましい。このように有機高分子化合物を混ぜることにより、炭素繊維紙の強度を保持し、その製造途中で

炭素繊維紙から炭素繊維が剥離したり、炭素繊維の配向が変化したりするのを防止することができる。

また、炭素繊維紙を抄紙した後、加熱加圧ロールでホットプレスすることにより、炭素繊維の配向および厚みをより均一化することができる。なお、ここで言うホットプレスは抄紙の後処理であり、後述する電極基材製造におけるホットプレスとは異なる。

抄紙は連続で行う方法やバッチ式で行う方法があるが、本発明の炭素繊維紙製造のためには連続抄紙が好ましい。また、連続的に抄紙した炭素繊維紙において、抄紙方向（MD）とそれと90度の角度をなす幅方向（CMD）の炭素繊維紙の引張強度比（MD強度／CMD強度）は1.0以上が好ましく、1.2以上がより好ましい。炭素繊維紙のMD強度／CMD強度比は炭素繊維紙中の繊維配向を反映した値である。この比が小さくなるほど炭素繊維紙の厚みが厚くなり易い。したがって、炭素繊維紙の厚みのコントロールの観点から、MD強度／CMD強度比は1.0以上が好ましく、1.2以上がより好ましく、1.3以上がさらに好ましい。また、MD強度／CMD強度は2.5以下が好ましく、2.0以下がより好ましい。また、炭素繊維紙のMD強度／CMD強度比は最終的に得られる多孔質電極基材に引き継がれる。したがって、この比の値が低いと、最終的に得られる多孔質炭素電極基材での面内抵抗の異方性が小さくなるため、優れて安定した性能発現する燃料電池が得られる点で好ましい。以上の観点から、本発明の多孔質炭素電極基材においては、炭素繊維の抄紙方向（MD）の面抵抗とそれと90度をなす方向（CMD）の面抵抗の比（MD面抵抗／CMD面抵抗）が1.0以上2.5以下であることが好ましい。

本発明の燃料電池用多孔質炭素電極基材は、前記高表面積比炭素繊維を含む炭

素繊維紙を構成要素として有することにより、より均一に炭素繊維が分散して、均一な特性を示すものになる。

ここでいう燃料電池用多孔質炭素電極基材とは、炭素繊維などの炭素質を主たる構成要素とするもので、燃料電池の電極として機能するに足る水やガス透過性及び高い導電性を有する基材のことである。多孔質電極基材のガス透過性としては、 $50 \text{ ml} \cdot \text{mm} / \text{hr} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mmAq}$ ($5 \text{ ml} \cdot \text{mm} / \text{hr} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{Pa}$) 以上であることが好ましい。導電性としては、電極基材を銅板に挟み、銅板の上下から 1 MPa で加圧し、 $10 \text{ mA} / \text{cm}^2$ の電流密度の電流を流した時の抵抗値を測定した際に、貫通抵抗が $10 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ 以下であることが好ましい。

また、本発明の燃料電池用多孔質炭素電極基材中には、後述するような熱硬化性樹脂由来の炭化物である炭化樹脂が炭素繊維間の結着材として含まれていることが好ましい。

炭化樹脂を含む炭素繊維紙が2枚以上積層された構造を有する燃料電池用の電極基材において、前記高表面積比炭素繊維を構成要素として含む炭素繊維紙（第1の炭素繊維紙）を少なくとも1枚含むことが好ましい。

前記炭化樹脂は、導電性、耐腐食性などの炭素材料の特性を残しつつ、炭素短繊維同士を結着させ炭素繊維紙の機械特性を保持するものである。炭化樹脂は炭素繊維紙とは別の物であり、炭化樹脂は炭素繊維紙を構成する炭素繊維に付着する形態で、炭素繊維紙に含まれる。

炭化樹脂は、炭素質であればどのようなものから得られても構わないが、熱硬化性樹脂を高温で焼成されてなるものが好ましい。ここで用いる熱硬化性樹脂は常温において粘着性、或いは流動性を示す物でかつ炭素化後も導電性物質として残存する物質が好ましく、フェノール樹脂、フラン樹脂等を用いることができる。

。

前記フェノール樹脂としては、アルカリ触媒存在下においてフェノール類とアルデヒド類の反応によって得られるレゾールタイプフェノール樹脂を用いることができる。また、レゾールタイプの流動性フェノール樹脂に公知の方法によって酸性触媒下においてフェノール類とアルデヒド類の反応によって生成する、固体の熱融着性を示すノボラックタイプのフェノール樹脂を溶解混入させることもできる。この場合、ノボラックタイプのフェノール樹脂としては硬化剤、例えばヘキサメチレンジアミンを含有した、自己架橋タイプのものが好ましい。フェノール類としては、例えば、フェノール、レゾルシン、クレゾール、キシロール等が用いられる。アルデヒド類としては、例えばホルマリン、パラホルムアルデヒド、フルフラール等が用いられる。また、これらを混合物として用いることができる。フェノール樹脂として市販品を利用することも可能である。

このときに、熱硬化性樹脂の含浸量は、炭素繊維紙を100質量部とした時に、30質量部以上150質量部以下であることが好ましく、40質量部以上100質量部以下であることがさらに好ましい。この熱硬化性樹脂はその種類や炭素繊維紙への含浸量により、最終的に多孔質炭素電極基材に炭化物として残る割合が異なってくる。多孔質炭素電極基材を100質量%とした時に、炭素繊維分を除いた熱硬化樹脂由来の炭化物の含有量は、電極基材中の炭素繊維の結着や電極基材柔軟性発現の観点から好ましくは10質量%以上50質量%以下、より好ましくは20質量%以上40質量%以下である。このような含有量が得られるように含浸液の物性が調整される。

炭化樹脂を含む炭素繊維紙が2枚以上積層された構造を有する電極基材において、同一の炭素繊維紙が、その同一面がそれぞれ表側となるように積層された構造とすることが好ましい。ここでいう同一の炭素繊維紙とは、同一の材料を用い、同一の方法および条件で、同一の装置を用いて製造された、炭化樹脂を含む炭

素繊維紙のことである。

前述したように、炭素繊維紙は湿式法により製造することが好ましいが、この場合は特に表面と裏面の地合の差異を小さくすることが困難である。湿式抄紙法では、炭素繊維が液体媒体中を上から下へとメッシュ状のシートの上に沈降・堆積するため、表面と裏面の地合が異なりやすくなっているためである。特に炭素繊維紙の坪量が大きい場合は、前記紙の表面と裏面との性状が顕著に異なる場合があり、同種の炭素繊維紙を単に積層するだけでは電極基材まで加工した際に反りが生じる傾向があるという点で不利である。

炭素繊維紙の積層形態について図1および図2を用いて説明する。前述したように炭素繊維紙の表裏面に反りを生じさせないためには、図1に示すごとく、同種の炭素繊維紙1および1'を同一面（ここでは抄紙裏面10）が内側となり、かつ同一面（ここでは抄紙表面11）が表側となるように積層することが好ましい。炭素繊維紙は湿式抄紙により上から下へ繊維を沈降させることにより得られるため、表面と裏面が生じる。しかし、同一の状態にある面（ここでは抄紙表面11）がそれぞれ表面側を向くことで、樹脂を含浸させた炭素繊維紙を加熱加圧して硬化させる際の硬化と炭素化時の収縮が、電極基材の表裏両面で同程度に進行するため、反りを防ぐことができる。

重ね合わせ方をより詳しく説明すると、炭素繊維紙を2n枚重ねる場合（但し、nは正の整数）、図1に示すように全ての炭素繊維紙が中心線20に抄紙裏面10が向くように重ね合わせることが好ましい。つまり、n枚の炭素繊維紙 $1_{-1} \sim 1_{-n}$ が同一方向に向き、n枚の炭素繊維紙 $1'_{-1} \sim 1'_{-n}$ がこれと反対方向に向くことが好ましい。

また、炭素繊維紙を2n+1枚重ねる場合（但し、nは正の整数）は、図2に示すように中心に配置される炭素繊維紙1"は任意の向きをとっても良いが、その他の炭素繊維紙は中心部に抄紙裏面を向けて配置することが好ましい。つまり、n枚の炭素繊維紙 $1_{-1} \sim 1_{-n}$ が同一方向に向き、n枚の炭素繊維紙 $1'_{-1} \sim 1'_{-n}$

’_nがこれと反対方向に向くことが好ましい。

また、炭化樹脂を含む炭素繊維紙が2枚以上積層された構造を有する電極基材において、これら複数の炭素繊維紙のうちの一部に前記第1の炭素繊維紙を用い、さらに第1の炭素繊維とは別の炭素繊維紙として、平均直径6 μ m以上20 μ m以下、平均繊維長2mm以上18mm以下の炭素繊維を構成要素として有する炭素繊維紙（第2の炭素繊維紙）を用いることが好ましい。このとき第1の炭素繊維紙と第2の炭素繊維紙は同一になっても良い。この第2の炭素繊維紙は、比較的太い繊維径の炭素繊維を有するために、ガス透過性に優れる。したがって、燃料電池においてセパレーターから供給される水素や酸素などの反応ガスを触媒層の各部に均一に分配（以下ガス拡散能ともいう。）し、触媒層で発生した水の外部への排出を効率よく行うことができる。この観点から、第2の炭素繊維紙として、炭素繊維紙中の炭素繊維の平均直径が6 μ m以上20 μ m以下、平均繊維長が2mm以上18mm以下である炭素繊維紙を用いることがより好ましい。

前記第1の炭素繊維紙を炭素繊維紙の積層体の少なくとも一方の最外層に配置し、その最外層の炭素繊維紙の外側面の表面粗さが5 μ m以下であることが好ましい。例えば、図1に示した積層形態においては、最外層の炭素繊維紙は炭素繊維紙1_nおよび1’_nであり、これらのうちの少なくとも一方の外側面11の表面粗さを5 μ mとする形態である。、燃料電池において、このような電極基材を用い表面粗さが5 μ mである面が触媒層と接する構造とすることが燃料電池の性能の観点から好ましい。表面粗さとは、触針をサンプルの上で縦方向に横方向に動かし、その軌跡から得られる輪郭曲線の算術平均高さの値である。この表面粗さが5 μ mを超える場合は、触媒層と電極基材との接触が疎となり、導電性に劣る傾向があるという点で、また触媒層から必要以上に水が電極基材に吸収される影響が見られる場合があるという点で不利である。

本発明の燃料電池用多孔質炭素電極基材は、厚みが0.05mm以上0.5mm以下でかつ嵩密度0.3g/cm³以上0.8g/cm³以下であり、歪み速度10mm/min、支点間距離2cm、試験片幅1cmの条件での3点曲げ試験において、曲げ強度が50MPa以上でかつ曲げの際のたわみが1.5mm以上であることが好ましい。

多孔質炭素電極基材の厚みは、強度と抵抗値の観点から、0.05mm以上0.5mm以下が好ましく、0.1mm以上～0.3mm以下がより好ましい。厚みが0.05mm未満であると、厚み方向の強度が弱くなり、セルスタックを組んだときのハンドリング性が低下する傾向があるという点で不利である。また、0.5mmを越えるとその電気抵抗が高くなる傾向があるという点で、またスタックを積層した際にトータルの厚みが大きくなるという点で不利である。嵩密度は0.3g/cm³以上0.8g/cm³以下が好ましく、0.4g/cm³以上0.7g/cm³以下がより好ましい。嵩密度が0.3g/cm³未満である場合、電気抵抗が高くなる傾向があり、柔軟性も低下する傾向があるという点で不利である。また、0.8g/cm³を越えて高くなるとガス透過性が悪くなる傾向があり、燃料電池の性能が低下する傾向があるという点で不利である。

本発明の多孔質炭素電極基材の曲げ強度は、歪み速度10mm/min、支点間距離2cm、試験片幅1cmの条件下で、好ましくは50MPa以上、より好ましくは70MPa以上である。50MPa未満であると、取り扱い性が低下する傾向にあり、例えばロールに巻き取る際に割れやすくなる傾向があるという点で不利である。また、曲げ強度を50MPa以上とすることにより、電極基材の曲げの際に亀裂が生じないものとすることができる。さらに、曲げの際のたわみは好ましくは1.5mm以上、より好ましくは2.0mm以上である。たわみを

この範囲とすることにより連続的にロールに巻き取る際も割れにくく、長尺の電極基材を容易に作製でき、また取り扱いやすさにも優れる。

また、電極基材の引張強度は25MPa以上であることが好ましく、30MPa以上であることがより好ましい。連続でロール状に巻き取る際や、その後の後加工工程を通す際に、張力をかけても破断することなく工程を通過させるため、引張強度が高いと有利である。

本発明における燃料電池用多孔質炭素電極基材は長さが1m以上であることが好ましく、また、外径40cm以下のロールに巻き取り可能であることが好ましい。電極基材が長尺でロールに巻き取ることができれば、電極基材の生産性が高くなるだけでなく、その後工程のMEA (Membrane Electrode Assembly: 膜電極接合体) 製造も連続で行うことができ、燃料電池のコスト低減化に大きく寄与することができる。このためにも、外径40cm以下、さらには外径30cm以下のロールに巻き取り可能な程度に柔軟であることが好ましい。外径40cm以下のロールに巻き取り可能な炭素電極基材は柔軟性に優れ、この後工程であるMEA製造工程通過性が良く、好ましい。さらに、40cm以下のロールに巻き取ることができれば、炭素電極基材としての製品形態をコンパクトにでき、梱包や輸送コストの面でも有利である。

本発明においては、前述した炭素繊維紙に熱硬化性樹脂を含浸し、加熱加圧により硬化し、次いで炭素化することにより燃料電池用多孔質炭素電極基材とすることが好ましい。

前記熱硬化性樹脂を炭素繊維紙に含浸する方法としては、絞り装置を用いる方法もしくは熱硬化性樹脂フィルムを炭素繊維紙に重ねる方法が好ましい。絞り装

置を用いる方法は熱硬化性樹脂溶液中に炭素繊維紙を含浸し、絞り装置で取り込み液が炭素繊維紙全体に均一に塗布されるようにし、液量は絞り装置のロール間隔を変えることで調節する方法である。熱硬化性樹脂溶液粘度が比較的低い場合はスプレー法等も用いることができる。また、コーターにより熱硬化性樹脂溶液を塗布する方法も用いることができる。

熱硬化樹脂フィルムを用いる方法は、まず熱硬化性樹脂を離型紙に一旦コーティングし、熱硬化性樹脂フィルムとする。その後、炭素繊維紙に前記フィルムを積層して加熱加圧処理を行い、熱硬化性樹脂を転写する方法である。

加熱加圧工程は、生産性の観点から、炭素繊維紙の全長にわたって連続して行うことが好ましい。また加熱加圧に先立って予熱を行うことが好ましい。この予熱工程において、熱硬化性樹脂を軟化させ、その後続く加熱加圧工程にて、プレスにより電極基材の厚みを良好にコントロールできる。予熱した樹脂含浸炭素繊維紙を予熱温度より50°C以上高い温度でプレスすることで所望の厚み、密度の電極基材を得ることができる。また、所望の厚み、密度の電極基材を得るために、樹脂含浸炭素繊維紙を複数枚重ねて、加熱加圧を行っても良い。

前記した加熱加圧は、一對のエンドレスベルトを備えた連続式加熱プレス装置あるいは連続式加熱ロールプレス装置を用いて行うことが好ましい。前者の連続式加熱プレス装置は、ベルトで電極基材を送り出すことになるので、電極基材にはほとんど張力がかからない。したがって、製造中の電極基材の破壊は生じにくく、工程通過性に優れる。また、後者の連続加熱式ロールプレス装置は構造が単純であり、ランニングコストも低い。以上、2つの加熱加圧方式は連続で熱硬化性樹脂を硬化するのに適した方法であり、本発明の電極基材の製造に用いることが好ましい。

連続式加熱プレスを行う際は、炭素繊維紙と接触するベルトやロールに離型剤を塗布すること、あるいは炭素繊維紙を離型紙に挟むことが好ましい。これにより、炭素繊維紙がベルトやロールに張り付くことを防ぐことができる。また、離型剤としては、シリコン系離型剤が好ましい。その中でも高温で皮膜を形成することができるタイプの離型剤が好ましい。離型紙を用いる場合は、その水分率を4.0質量%以下にすることが好ましい。4.0質量%を越えると、離型紙内の水分が蒸発する際に、離型紙表面に膨らんだ部分が散見されるようになり、これがプレスにより転写される場合があるという点で不利である。

前記したエンドレスベルトを備えた連続式加熱プレス装置を用いる際の加圧圧力は線圧で $1.0 \times 10^4 \text{N/m}$ 以上 $5 \times 10^5 \text{N/m}$ 以下であることが好ましい。加熱加圧は繊維中に熱硬化性樹脂を十分にしみ込ませ、曲げ強度を上げるために行う工程である。樹脂を熱硬化させる時に $1.0 \times 10^4 \text{N/m}$ 以上の線圧で加圧することにより、十分な導電性と柔軟性を生むことができる。また、 $5 \times 10^5 \text{N/m}$ 以下の線圧で加圧することにより、硬化の際、樹脂から発生する蒸気を十分に外に逃がすことができ、ひび割れの発生を抑えることができる。

加熱加圧処理での加熱温度は、硬化処理時間あるいは生産性の観点から140°C以上が好ましく、加熱加圧装置等の設備のためのコストの観点から400°C以下が好ましい。より好ましくは160°C以上380°C以下の範囲である。また前記予熱の温度は100°C以上200°C以下の範囲が好ましい。

樹脂硬化の後に続く樹脂の炭素化を炭素繊維紙の全長にわたって連続で行うことが好ましい。電極基材が長尺であれば、電極基材の生産性が高くなるだけでなく、その後工程のMEA製造も連続で行うことができ、燃料電池のコスト低減化に大きく寄与することができる。具体的には、炭素化は不活性処理雰囲気下にて

1000°C以上3000°C以下の温度範囲で、炭素繊維紙の全長にわたって連続して焼成処理することが好ましい。炭素化に際しては、不活性雰囲気下にて1000°C以上3000°C以下の温度範囲で焼成する炭素化処理の前に、300°C以上800°C以下の程度の不活性雰囲気での焼成による前処理を行っても良い。

以下、本発明を実施例により、さらに具体的に説明する。

実施例中の各物性値等は以下の方法で測定した。

炭素繊維紙関連：

1) 炭素繊維の表面積比

評価する炭素繊維から単繊維を取り出し、1.5cm長に切断し、数本をヘモカバガラス上へのせ、両端を市販の誤字修正用の修正液で固定して試料とした。そして、原子間力顕微鏡（セイコーインスツルメンツ製、商品名：SPI13700/SPA-300）によりオリンパス社製のカンチレバー（商品名：SIDF20）を使用してDFMモードにて測定を行った。測定点数は1点で行った。各単繊維表面の任意の2.5 μ m \times 2.5 μ mの範囲を測定し、得られた測定画像を二次元フーリエ変換し、繊維表面の曲率に相当する低周波成分をカットした後、逆変換を行い、繊維表面上の凹凸の画像を得た。この画像からクロスセクションモードで表面積比を算出した。

2) 炭素繊維直径

炭素繊維の直径は、JIS R-7601記載のヘリウム-ネオンレーザーによる測定（Anritsu社製、商品名：SLB DIA MEASURING SYSTEMを使用）を行った。100本の炭素繊維について前記測定を行い、その平均値をもって炭素繊維の平均直径とした。

3) 炭素繊維紙の強度比

炭素繊維紙のMD、CMDの各方向が引張方向になるように、15 mm×25 mmのサイズに、各6枚ずつ試験片を切り取り、JIS P 8113に準拠して引張強度を測定した。

4) 炭素繊維の分散状態

炭素繊維紙から任意に取り出した30 cm×20 cmのサイズのサンプルを目視にて観察し、3 mm角以上の未開織部分が2個以下を○、3個から5個を△、6個以上を×とした。

電極基材関連：

5) 厚み、坪量、嵩密度、電極基材中の炭素繊維以外の炭化物比率

厚み測定装置ダイヤルシックネスゲージ7321（商品名。ミットヨ社製）を使用し、測定した。なお、このときの測定子の大きさは、直径10 mmで測定圧力は1.5 kPaで行った。

坪量は300 mm×200 mmに切断した電極基材の質量を測定して以下の式により求めた。

$$\text{坪量 (g/m}^2\text{)} = \text{質量 (g)} / 0.06 \text{ (m}^2\text{)}$$

嵩密度は実測した厚み (mm)、坪量を用いて、以下の式により算出した。

$$\text{嵩密度 (g/cm}^3\text{)} = \frac{\text{坪量}}{\text{厚み} \times 1000}$$

また、電極基材中の炭素繊維以外の炭化樹脂比率（質量%）は以下の式から算

出した。

$$\begin{aligned} & (\text{電極基材中の炭素繊維以外の炭化樹脂比率}) = \\ & \frac{[(\text{電極基材の坪量}) - (\text{炭素繊維紙の坪量} \times \text{炭素繊維紙中の炭素繊維割合})]}{\text{電極基材の坪量} \times 100} \end{aligned}$$

6) 電極基材の曲げ強度

電極基材のMD（抄紙方向）が試験片の長辺になるように、80 mm×10 mmのサイズに10枚切り取る。曲げ強度試験装置を用いて、支点間距離は2 cmにし、歪み速度10 mm/minで試験片に荷重をかけていき、荷重がかかり始めた点から試験片が破断したときの加圧くさびの破断荷重を10枚の試験片に対し測定し、次式より求めた。

$$\text{曲げ強度 (MPa)} = \frac{3PL}{2Wh^2}$$

P : 破断荷重 (N)

L : 支点間距離 (mm)

W : 試験片の幅 (mm)

h : 試験片の高さ (mm)

7) 電極基材のたわみ

上記6)と同様に、支点間距離は2 cmにし、歪み速度10 mm/minで試験片に荷重をかけていき、荷重がかかり始めた点から試験片が破断したときの加圧くさびの移動距離測定によって求めた。

8) 面抵抗

電極基材を10 cm×2 cmのサイズに切り取り、その片面に2 cmの間隔

をあけて銅線をのせ、4端子法にて、 10 mA/cm^2 の電流密度で電流を流した時の抵抗を測定した。この測定をMD方向とCMD方向で行い、MD/CMDの抵抗比を求めた。

9) ガス透過係数

ガーレー式デンスオメーターを使用し、 0.79 cm^2 の孔面積で 200 mm^3 の気体が通過する時間を測定し、算出した。

10) 貫通抵抗の測定

電極基材の厚さ方向の貫通抵抗は試料を銅板にはさみ、銅板の上下から 1 MPa で加圧し、 10 mA/cm^2 の電流密度で電流を流したときの抵抗値を測定し、次式より求めた。

$$\text{貫通抵抗}(\Omega \cdot \text{cm}^2) = \text{測定抵抗値}(\Omega) \times \text{試料面積}(\text{cm}^2)$$

11) 電極基材の引張強度測定

電極基材を幅 15 mm 、長さ 100 mm に切り出し、引張速度 2 mm/min で引張測定を行った。測定は10回行い、その平均値を引張強度とした。

12) 表面粗さ測定

表面粗さ計（ミットヨ製 商品名：サーフテストSJ-402）を使用し、触針（針径 $5\text{ }\mu\text{m}$ ダイヤモンドチップ）を $6\text{ cm} \times 6\text{ cm}$ の大きさに切ったサンプルの上で縦方向横方向に動かし、その軌跡から輪郭曲線を記載させ、算出される輪郭曲線の算術平均高さ R_a を読み取り、これを表面粗さとした。

実施例 1

アクリロニトリル系共重合体をジメチルアセトアミドに溶解して紡糸原液（重合体濃度 21 質量%、原液温度 70 °C）を調製した。

この紡糸原液を直径 0.045 mm、孔数 50000 の口金を用いて、濃度 30 質量%、浴温 50 °C のジメチルアセトアミド水溶液中に吐出し凝固繊維とした。さらにこの凝固繊維を沸水中で延伸しながら洗浄・脱溶剤した後、シリコン系油剤溶液中に浸漬し、加熱ローラーにて乾燥緻密化した。引き続き乾熱ローラーにて延伸し、前駆体繊維を得た。

この繊維を公知の方法にて焼成を行ったところ、表面積比 1.09、平均繊維直径 4 μ m の炭素繊維を得た。この炭素繊維束を切断し、平均繊維長が 3 mm の短繊維を得た。

次にこの短繊維束を湿式短網連続抄紙装置のスラリータンクで水中に均一に分散させ、開繊し、十分に分散したところにバインダーであるポリビニルアルコール（PVA）の短繊維（クラレ株式会社製、商品名：VBP105-1、カット長 3 mm）を炭素繊維と PVA との合計量に対して 14 質量% となるように均一に分散させ、送り出した。送り出されたウェブを短網板に通し、ドライヤー乾燥後、長さ 20 m の炭素繊維紙を得た。得られた炭素繊維紙について前述した評価を行ったところ、良好な分散状態であった。結果を表 1 にまとめた。

次に、ディップニップ法により熱硬化性樹脂を含浸させた。すなわち、この炭素繊維紙をフェノール樹脂（商品名：フェノライト J-325、大日本インキ化学（株）製）の 20 質量% メタノール溶液のトレイに、連続的に送り込み、絞り装置にて樹脂を絞り、連続的に熱風を吹きかけ乾燥させ、樹脂含浸炭素繊維紙を得た。このとき炭素繊維紙 100 質量部に対し、フェノール樹脂を 130 質量部付着した。

次に、この樹脂含浸炭素繊維紙を図 3 に示した連続式加熱ロールプレス装置にて連続的に加熱加圧し、樹脂硬化炭素繊維紙を得た。すなわち、上記樹脂含浸炭

素繊維紙 1 をロールから送り出し、これを離型剤コーティング基材 2 で挟んだ状態で予熱ゾーン 4、引き続いて加熱加圧ゾーン 5 に送り、その後離型剤コーティング基材 2 を取り除き、得られた樹脂硬化炭素繊維紙をロールに巻き取った。予熱ゾーン 4 ではボックスが配置されており、中に熱風を吹き込むことで、樹脂含浸炭素繊維紙を加熱した。また、加熱加圧ゾーンには、加熱ができるプレスロールが配置されており、これにより加熱と加圧を同時に行うことができる。このときの予熱ゾーンでの予熱温度は 198℃、予熱時間は 5 分であり、加熱加圧ゾーンでの温度は 300℃、プレス圧力は線圧 $4.5 \times 10^4 \text{N/m}$ であった。

その後、30cm幅で20m得られたこの樹脂硬化炭素繊維紙を、窒素ガス雰囲気中にて2000℃の連続焼成炉において10分間加熱し、炭素化することで長さ20mの炭素電極基材を連続的に得て、外径30cmの円筒型紙管に巻き取った。炭素繊維の分散は良好であり、柔軟な電極基材であった。評価結果を表 2 に示した。

実施例 2

実施例 1 と同様にして、平均繊維直径が 3.5 μm 、表面積比が 1.07 である PAN 系炭素繊維束を切断し、平均繊維長が 3 mm の短繊維を得た。

実施例 1 と同様に、バインダーとして PVA を用いて、抄紙を行い、長さ 50 m の炭素繊維紙を得た。得られた炭素繊維紙の評価結果は表 1 に示した。

次に、実施例 1 と同様な方法で、炭素繊維紙 100 質量部に対して 114 質量部の樹脂を含浸した後、樹脂含浸炭素繊維紙を図 4 に示した一対のエンドレスベルトを備えた連続式加熱プレス装置（ダブルベルトプレス装置：DBP）にて連続的に加熱プレスし、樹脂硬化炭素繊維紙を得た。すなわち、上記樹脂含浸炭素繊維紙 1 を離型剤コーティング基材 2 の間に配置し、樹脂含浸炭素繊維紙 1 および離型剤コーティング基材 2 を連続ベルト装置 3 a、3 b の間に送り、予熱ゾーン 4、引き続いて加熱加圧ゾーン 5 に送った。その後は図 3 のロールプレス装置と

同様、離型剤コーティング基材 2 を取り除き、得られた樹脂硬化炭素繊維紙をロールに巻き取った。予熱ゾーン 4 ではボックスが配置されており、中に熱風を吹き込むことで、ベルトを加熱することで間接的に樹脂含浸炭素繊維紙を加熱する。また、加熱加圧ゾーンには、加熱ができるプレスロールが配置されており、これにより加熱と加圧を同時に行うことができる。さらに連続ベルト装置 3 a、3 b はそれぞれ回転することにより樹脂含浸炭素繊維紙 1 等を搬送した。なお、このときの予熱ゾーンでの予熱温度は 198℃、予熱時間は 5 分であり、加熱加圧ゾーンでの温度は 300℃、プレス圧力は線圧 $6.0 \times 10^4 \text{N/m}$ であった。

その後、30 cm 幅で 50 m 得られたこの樹脂硬化炭素繊維紙を、実施例 1 と同様に炭素化することで長さ 50 m の電極基材を連続的に得て、外径 30 cm の円筒型紙管に巻き取った。炭素繊維の分散は良好であり、柔軟な電極基材であった。評価結果を表 2 に示した。

実施例 3

実施例 1 と同様に、平均繊維直径が $4.2 \mu\text{m}$ 、表面積比が 1.12 の PAN 系炭素繊維束を切断し、平均繊維長が 3 mm の短繊維を得た。

実施例 1 と同様に、バインダーとして PVA を用いて、抄紙を行い、長さ 50 m の炭素繊維紙を得た。得られた炭素繊維紙の評価結果は表 1 に示した。

次に、実施例 1 と同様な方法で、炭素繊維紙 100 質量部に対して 136 質量部の樹脂を含浸した後、実施例 2 と同様に DBP にて樹脂の硬化処理を行った。このときの予熱ゾーンでの予熱温度は 160℃、予熱時間は 5 分であり、加熱加圧ゾーンでの温度は 300℃、プレス圧力は線圧 $7.5 \times 10^4 \text{N/m}$ であった。

その後、30 cm 幅で 50 m 得られたこの樹脂硬化炭素繊維紙を、実施例 1 と同様に炭素化することで長さ 50 m の電極基材を連続的に得て、外径 30 cm の円筒型紙管に巻き取った。炭素繊維の分散は良好であり、柔軟な電極基材であつ

た。評価結果を表2に示した。

実施例4

実施例3と同様に、平均繊維直径が $4.2\mu\text{m}$ 、表面積比が 1.12 のPAN系炭素繊維束を切断し、平均繊維長が 3mm の短繊維を得た。実施例1と同様にPVAをバインダーとして用い、長さ 100m の炭素繊維紙を得た。得られた炭素繊維紙の評価結果は表1に示した。

次に、実施例1と同様な方法で、炭素繊維紙 100 質量部に対して 148 質量部の樹脂を含浸した後、実施例2と同様にDBPにて樹脂の硬化処理を行った。このときの予熱ゾーンでの予熱温度は 180°C 、予熱時間は 5 分であり、加熱加圧ゾーンでの温度は 300°C 、プレス圧力は線圧 $3.0 \times 10^4\text{N/m}$ であった。

その後 30cm 幅で長さ 100m 得られたこの樹脂硬化炭素繊維紙を、実施例1と同様に炭素化することで長さ 100m の電極基材を連続的に得て、外径 17cm の円筒型紙管に巻き取った。炭素繊維の分散は良好であり、柔軟な電極基材であった。評価結果を表2に示した。

実施例5

実施例1と同様にして、平均繊維直径が $4\mu\text{m}$ 、表面積比が 1.09 のPAN系炭素繊維束を切断し、平均繊維長が 3mm の短繊維を得た。

実施例1と同様に、バインダーとしてPVAを用いて、抄紙を行い、長さ 100m の炭素繊維紙を得た。

次に、コーターにより熱硬化性樹脂を炭素繊維紙の両面に塗布する方法で、炭素繊維紙 100 質量部に対して、 83 質量部の樹脂を含浸した。続いて図5に示すように抄紙裏面が内層になるように樹脂含浸炭素繊維紙 1 および $1'$ を2枚重ねて離型剤コーティング基材で挟み、ダブルベルトプレス装置にて連続的に加熱

プレス硬化し、30 cm幅で100 m長さの樹脂硬化炭素繊維紙を得た。これを300°Cから600°Cの窒素ガス雰囲気下での前処理を行ってから、窒素ガス雰囲気中にて2000°Cの連続焼成炉において10分間加熱し、炭素化を行った。最終的に長さ100 mの炭素電極基材を連続的に得て、外径17 cmの円筒型紙管に巻き取った。炭素繊維の分散は良好であり、柔軟な電極基材であった。評価結果を表2に示した。

実施例6

平均繊維直径が7.2 μm 、表面積比が1.13のPAN系炭素繊維束を切断し、平均繊維長が6 mmの短繊維を得た。

実施例1と同様にバインダーとしてPVAを用いて、抄紙を行い、長さ50 mの炭素繊維紙を得た。

次に、実施例1と同様な方法で、炭素繊維紙100質量部に対して100質量部の樹脂を含浸した後、実施例2と同様にDBPにて樹脂の硬化処理を行った。

その後、30 cm幅で50 m得られたこの樹脂硬化炭素繊維紙を、実施例1と同様に炭素化することで長さ50 mの電極基材を連続的に得て、外径30 cmの円筒型紙管に巻き取った。炭素繊維の分散は良好であり、柔軟な電極基材であった。評価結果を表2に示した。

比較例1

平均繊維直径が4.1 μm 、表面積比が1.02のPAN系炭素繊維束を切断し、平均繊維長が6 mmの短繊維を得た。

実施例1と同様に、バインダーとしてPVAを用いて、抄紙を行い、長さ50 mの炭素繊維紙を得た。しかしながら、炭素繊維の分散が均一でなかった。得られた炭素繊維紙の評価結果は表1に示した。

次に、実施例1と同様な方法で、炭素繊維紙100質量部に対して136質量

部の樹脂を含浸した後、実施例 2 と同様に DBP にて樹脂の硬化処理を行った。このときの予熱ゾーンでの予熱温度は 128℃、予熱時間は 5 分であり、加熱加圧ゾーンでの温度は 280℃、プレス圧力は線圧 $7.5 \times 10^4 \text{N/m}$ であった。

その後、30cm幅で50m得られたこの樹脂硬化炭素繊維紙を、実施例 1 と同様に炭素化することで長さ 50m の炭素電極基材を連続的に得て、外径 30cm の円筒型紙管に巻き取った。評価結果を表 2 に示した。

実施例 7

図 4 に示すように抄紙裏面が内層になるように実施例 1 と同じ樹脂含浸炭素繊維紙 1 および 1' を 2 枚重ねて離型剤コーティング基材で挟み、ダブルベルトプレス装置にて実施例 3 と同条件にて連続的に加熱プレスし、樹脂硬化炭素繊維紙を得た。樹脂含浸炭素繊維紙の積層形態は図 1 に示したとおりである。

続いて、上記樹脂硬化炭素繊維紙を、窒素ガス雰囲気中にて最高温度 600℃ の焼成炉にて 10 分間処理し、2000℃ の連続焼成炉において 10 分間加熱し、炭素化することで長さ 100m の多孔質炭素電極基材を連続的に得た。

評価結果を表 2 に示した。

実施例 8

実施例 1 と同様に炭素短繊維、PVA を混合・分散させ、送り出した後、送り出されたウェブが網板を通るところで、高圧水流を噴射して、孔を有する抄紙を形成し、ドライヤー乾燥後、長さ 140m の炭素繊維紙を得た。水流の噴射については、抄紙ベルト上部に取り付けられたノズルから行い、このとき使用したノズルの噴射孔の間隔は 1mm で孔径は 0.1mm とした。これ以降は実施例 6 と同様の方法で、樹脂含浸し、加熱プレス硬化、焼成処理を連続的にを行い、長さ 1

00 mの多孔質炭素電極基材を連続的に得た。

評価結果を表2に示した。

実施例9

実施例1と同じ炭素繊維紙を炭素繊維紙Aとし、別途平均繊維直径が7 μ m、平均繊維長が6 mmのポリアクリロニトリル(PAN)系炭素繊維の短繊維束を実施例1と同様に均一に分散させ、長さ20 mの炭素繊維紙Bを得た。分散状態は良好であった。

次に、実施例1と同様にディップニップ法により、炭素繊維紙A100質量部に対し、フェノール樹脂を90質量部付着した樹脂含浸炭素繊維紙Cを得た。

また、炭素繊維紙Bについても同様に、炭素繊維紙B100質量部に対し、フェノール樹脂を130質量部付着した樹脂含浸炭素繊維紙Dを得た。

次に、この樹脂含浸炭素繊維紙を図4に示したようにDBPにて連続的に加熱加圧し、樹脂硬化炭素繊維紙Eを得た。すなわち、上記樹脂含浸炭素繊維紙Cを下方ロール1aから、上記樹脂含浸炭素繊維紙Dを上方ロール1bから送り出し、これを離型剤コーティング基材2で挟んだ状態で連続ベルト装置3a、3bの間に送り、予熱ゾーン4、引き続いて加熱プレスゾーン5にて一体化させた。その後離型剤コーティング基材2を取り除き、得られた樹脂硬化炭素繊維紙をロールに巻き取った。このときの予熱ゾーンでの予熱温度は150°C、予熱時間は5分であり、加熱加圧ゾーンでの温度は250°C、プレス圧力は線圧4.5 $\times 10^4$ N/mであった。

その後、30 cm幅で20 m得られたこの樹脂硬化炭素繊維紙Eを、窒素ガス雰囲気中にて2000°Cの連続焼成炉において10分間加熱し、炭素化することで長さ20 mの炭素電極基材を連続的に得て、外径17 cmの円筒型紙管に巻き取った。炭素繊維の分散は良好であり、反りのない電極基材であった。評価結果を表2に示した。

実施例 10

実施例 1 と同様にして表 1 に示したような炭素繊維紙を得た。これに実施例 5 と同様な方法で、炭素繊維紙 100 質量部に対し、フェノール樹脂を 56 質量部付着した。

次に、実施例 5 と同様にして抄紙裏面が内層になるように炭素繊維紙 2 枚重ねて、線圧を $4.5 \times 10^4 \text{N/m}$ にした以外は実施例 2 と同様に DBP を用いて、30 cm 幅で 50 m の樹脂硬化炭素繊維紙を得た。さらに実施例 1 と同様に炭素化することで長さ 50 m の電極基材を連続的に得て、外径 35.2 cm の円筒形紙管に巻き取った。炭素繊維の分散は良好であり、柔軟な電極基材であった。評価結果を表 2 に示した。

実施例 11

実施例 1 と同様にして表 1 に示したような炭素繊維紙を得た。これに実施例 5 と同様な方法で、炭素繊維紙 100 質量部に対し、フェノール樹脂を 69 質量部付着した。

次に、実施例 5 と同様に、抄紙裏面が内層になるように炭素繊維紙 2 枚重ね、DBP を用いて、30 cm 幅で 50 m の樹脂硬化炭素繊維紙を得た。さらに実施例 1 と同様に炭素化することで長さ 50 m の電極基材を連続的に得て、外径 35.2 cm の円筒形紙管に巻き取った。炭素繊維の分散は良好であり、柔軟な電極基材であった。評価結果を表 2 に示した。

実施例 12

実施例 5 で用いた樹脂含浸炭素繊維紙を 1 枚のみ用いて、プレス線圧 $1.5 \times 10^4 \text{N/m}$ にした以外は実施例 5 と同様に DBP を用いて、樹脂硬化炭素繊維紙を作製し、さらに実施例 5 と同様に焼成を行い、長さ 50 m の電極基材を連

統的に得て、外径 17 cm の円筒形紙管に巻き取った。炭素繊維の分散は良好であり、柔軟な電極基材であった。評価結果を表 2 に示した。

各例の条件、評価結果を表 1 および 2 に示す。

表 1. 炭素繊維紙の評価結果

| | 繊維 表面積 比 | 平均繊維直径 /平均長さ | 組成 炭素繊維 /PVA | 引張強度比 MD/CMD | 炭素繊維の 分散状態 |
|--------|----------------|-----------------|--------------------|-----------------|---------------|
| 実施例 1 | 1.09 | 4.0 μ m/3mm | 86/14 | 1.3 | ○ |
| 実施例 2 | 1.07 | 3.5 μ m/3mm | 86/14 | 1.5 | ○ |
| 実施例 3 | 1.12 | 4.2 μ m/3mm | 85/15 | 2.0 | ○ |
| 実施例 4 | 1.12 | 4.2 μ m/3mm | 86/14 | 2.5 | ○ |
| 実施例 5 | 1.09 | 4.0 μ m/3mm | 86/14 | 1.2 | ○ |
| 実施例 6 | 1.13 | 7.2 μ m/6mm | 86/14 | 1.4 | ○ |
| 実施例 7 | 1.09 | 4.0 μ m/3mm | 86/14 | 1.3 | ○ |
| 実施例 8 | 1.09 | 4.0 μ m/3mm | 86/14 | 1.3 | ○ |
| 実施例 10 | 1.09 | 4.0 μ m/3mm | 86/14 | 1.9 | ○ |
| 実施例 11 | 1.09 | 4.0 μ m/3mm | 86/14 | 1.4 | ○ |
| 比較例 1 | 1.02 | 4.1 μ m/6mm | 85/15 | 3.1 | × |

表 2. 炭素電極基材の評価結果

| | 厚さ (mm) | 電極基材中の 炭素繊維以外 の炭化物 (質量%) | 嵩密度 (g/cm ³) | 曲げ 強度 (MPa) | たわみ (mm) | 面 抵抗比 | ガス 透過 係数 (*1) | 貫通 抵抗 ($\Omega \cdot \text{cm}^2$) | 引張 強度 (MPa) | 表面 粗さ (μm) | 長さ (m) |
|--------|------------|-----------------------------------|-----------------------------|-------------------|-------------|----------|------------------------|--|-------------------|-------------------------------|-----------|
| 実施例 1 | 0.227 | 46.0 | 0.51 | 91 | 1.59 | 1.29 | 145 (14.8) | 5.19 | 41.0 | 3.7 | 20 |
| 実施例 2 | 0.244 | 44.1 | 0.51 | 83 | 1.92 | 1.16 | 105 (10.7) | 8.19 | 43.2 | 3.4 | 50 |
| 実施例 3 | 0.180 | 49.2 | 0.63 | 197 | 2.92 | 1.77 | 32 (3.24) | 5.15 | 41.1 | 3.8 | 50 |
| 実施例 4 | 0.228 | 52.1 | 0.49 | 81 | 2.40 | 1.88 | 192 (19.5) | 5.70 | 40.6 | 3.9 | 100 |
| 実施例 5 | 0.164 | 27.0 | 0.43 | 83 | 3.04 | 1.17 | 191 (19.5) | 4.47 | 38.5 | 4.1 | 100 |
| 実施例 6 | 0.190 | 37.5 | 0.41 | 50 | 1.90 | 1.25 | 2000 (204) | 5.12 | 25.7 | 7.0 | 50 |
| 実施例 7 | 0.210 | 47.3 | 0.55 | 100 | 2.90 | 1.01 | 160 (16.3) | 4.10 | 36.3 | 3.9 | 100 |
| 実施例 8 | 0.180 | 39.1 | 0.42 | 91 | 3.20 | 1.10 | 650 (66.4) | 3.70 | 40.0 | 4.1 | 100 |
| 実施例 9 | 0.200 | 33.8 | 0.51 | 91 | 2.00 | 1.29 | 1466 (150) | 5.19 | 29.4 | 上面: 6.8 下面: 4.0 | 100 |
| 実施例 11 | 0.213 | 21.9 | 0.37 | 50 | 1.51 | 1.72 | 428 (43.8) | 6.00 | 25.2 | 4.9 | 50 |
| 実施例 12 | 0.179 | 24.5 | 0.37 | 54 | 2.50 | 1.09 | 288 (29.5) | 5.20 | 37.0 | 4.2 | 50 |
| 実施例 13 | 0.106 | 28.7 | 0.33 | 36 | 5.2 | 1.12 | 502 (51.4) | 3.95 | 25.0 | 4.0 | 50 |
| 比較例 1 | 0.232 | 50.3 | 0.55 | 92 | 1.21 | 2.93 | 209 (21.3) | 5.21 | 35.0 | 3.5 | 50 |

*1: ml \cdot mm/hr \cdot cm² \cdot mmAq (ml \cdot mm/hr \cdot cm² \cdot Pa)

産業上の利用可能性

本発明により、炭素繊維の分散が良好でかつ柔軟性を有する燃料電池用炭素電極基材、またこの基材を製造するに好適な炭素繊維紙を得ることができる。本発明の燃料電池用多孔質炭素電極基材を用いることにより優れた性能を有する燃料電池、特に固体高分子型燃料電池が得られる。

請 求 の 範 囲

1. 表面積比が1.05以上である炭素繊維を含むことを特徴とする炭素繊維紙。
2. 前記炭素繊維の平均直径が5 μm 未満である請求項1記載の炭素繊維紙。
3. 前記炭素繊維の平均直径が3 μm を越える請求項1または2のいずれか1項に記載の炭素繊維紙。
4. 前記炭素繊維の平均繊維長が2 mm以上18 mm以下である請求項1～3のいずれか1項に記載の炭素繊維紙。
5. 前記炭素繊維の平均繊維長が3 mm以上6 mm以下である請求項4記載の炭素繊維紙。
6. 湿式抄紙により得られる請求項1～5のいずれか1項に記載の炭素繊維紙。
7. 炭素繊維紙の抄紙方向の引張強度であるMD強度と、抄紙方向と90度をなす幅方向の引張強度であるCMD強度との比が、MD強度/CMD強度として、1.0以上2.5以下である請求項6に記載の炭素繊維紙。
8. 請求項1～7のいずれか1項に記載の炭素繊維紙を有することを特徴とする燃料電池用多孔質炭素電極基材。

9. 炭化樹脂を含む炭素繊維紙が2枚以上積層された構造を有する燃料電池用多孔質炭素電極基材であって、

該炭素繊維紙の少なくとも1枚が、前記表面積比が1.05以上である炭素繊維を含む炭素繊維紙である請求項8記載の燃料電池用多孔質炭素電極基材。

10. 前記炭化樹脂を含む複数の炭素繊維紙が同一のものからなり、さらにその同一面がそれぞれ表側となるように積層された構造を有する請求項9記載の燃料電池用多孔質炭素電極基材。

11. 前記炭化樹脂を含む炭素繊維紙として、前記表面積比が1.05以上である炭素繊維を含む炭素繊維紙である第1の炭素繊維紙とは別に、平均直径 $6\mu\text{m}$ 以上 $20\mu\text{m}$ 以下かつ平均繊維長 2mm 以上 18mm 以下の炭素繊維を含む炭素繊維紙である第2の炭素繊維紙を少なくとも1枚有する請求項9記載の燃料電池用多孔質炭素電極基材。

12. 前記表面積比が1.05以上である炭素繊維を含む炭素繊維紙が少なくとも一方の最外層に配置され、該最外層の炭素繊維紙の外側面の表面粗さが $5\mu\text{m}$ 以下である請求項9～11のいずれか1項記載の燃料電池用多孔質炭素電極基材。

13. 厚みが 0.05mm 以上 0.5mm 以下で嵩密度が $0.3\text{g}/\text{cm}^3$ 以上 $0.8\text{g}/\text{cm}^3$ 以下であり、かつ、歪み速度 $10\text{mm}/\text{min}$ 、支点間距離 2cm および試験片幅 1cm の条件での3点曲げ試験において曲げ強度が 50MPa 以上でかつ曲げの際のたわみが 1.5mm 以上である請求項8または9記載の燃料電池用多孔質炭素電極基材。

14. 引張強度が25MPa以上である請求項8～10のいずれか1項に記載の燃料電池用多孔質炭素電極基材。

15. 外径40cm以下のロールに巻き取り可能であり、かつ、長さが1m以上である請求項8～11のいずれか1項に記載の燃料電池用多孔質炭素電極基材。

16. 炭化樹脂を10質量%以上50質量%以下含む請求項8～12のいずれか1項に記載の燃料電池用多孔質炭素電極基材。

17. 炭素繊維紙の抄紙方向の面抵抗であるMD面抵抗と抄紙方向と90度をなす幅方向の面抵抗であるCMD面抵抗の比が、MD面抵抗/CMD面抵抗として、1.0以上2.5以下である請求項8～12のいずれか1項に記載の燃料電池用多孔質炭素電極基材。

Fig. 1

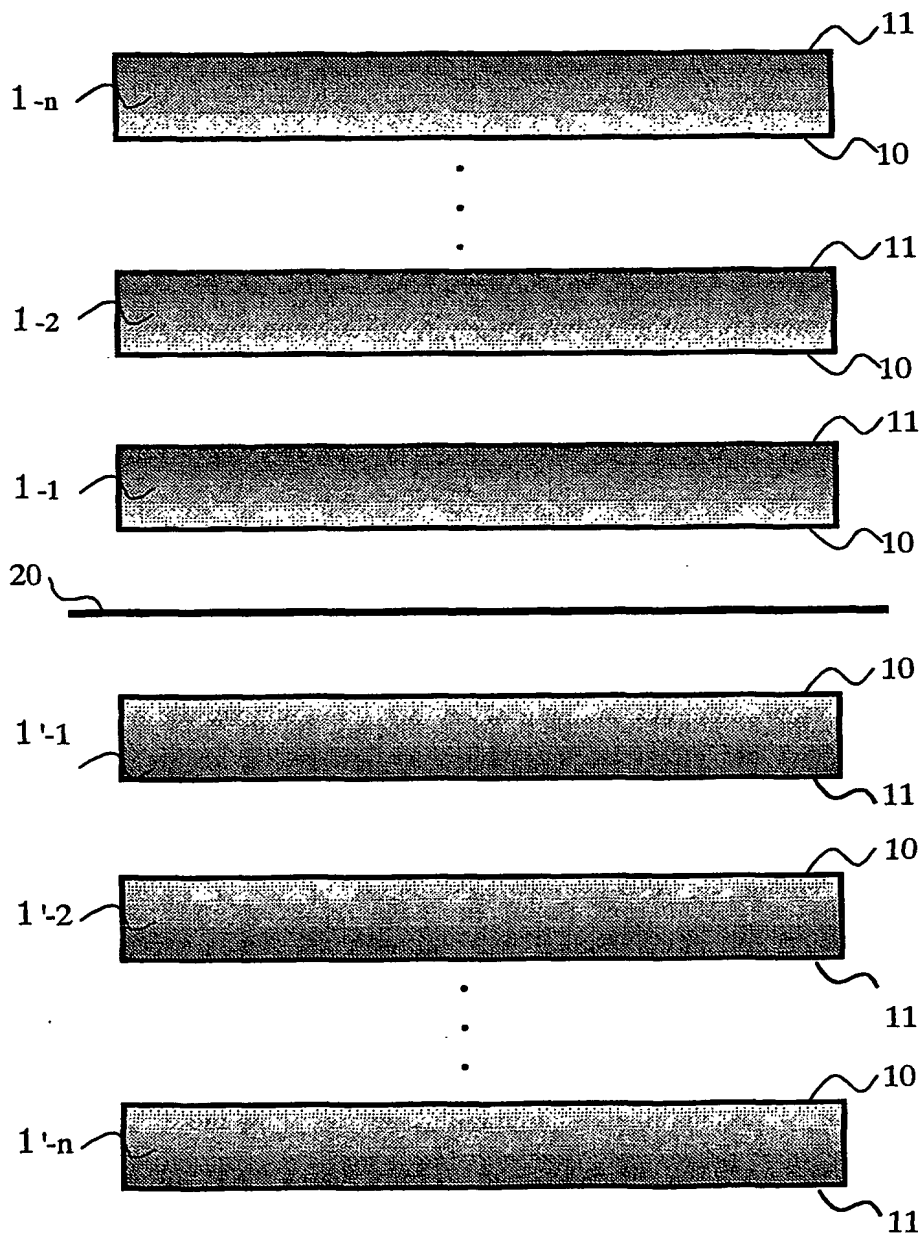


Fig. 2

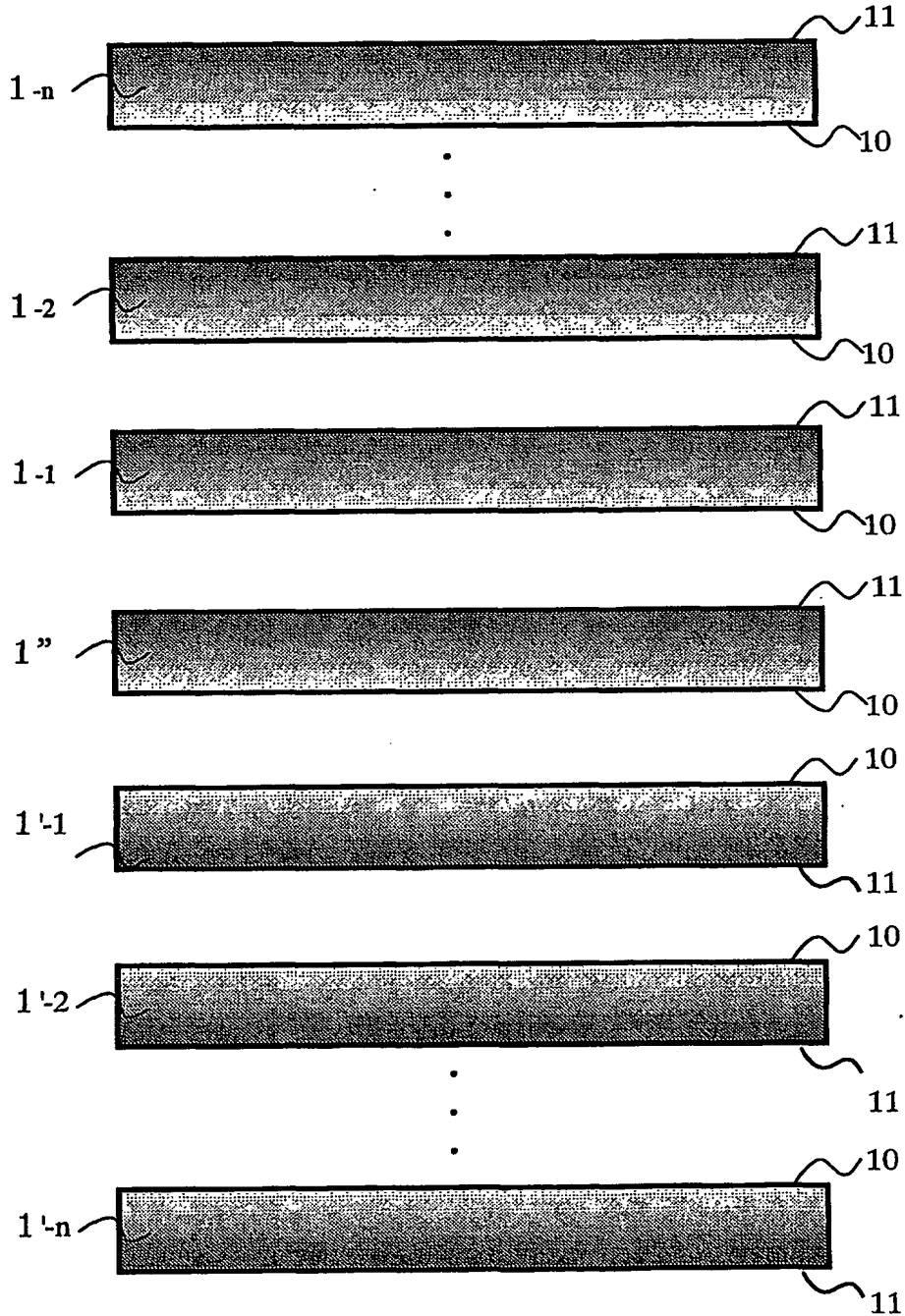


Fig. 3

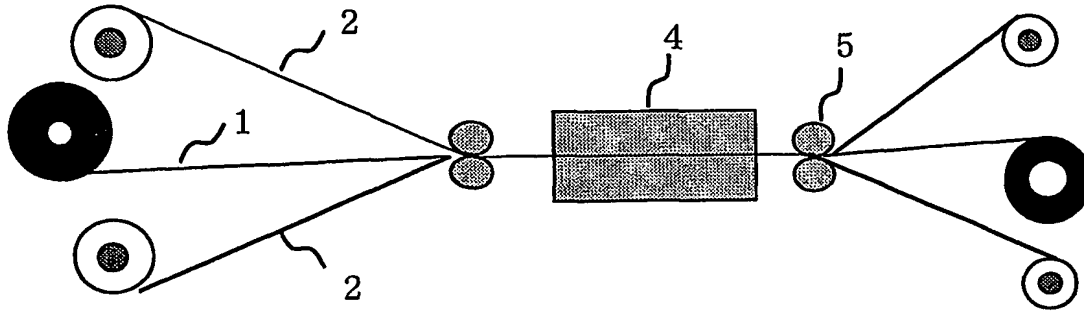


Fig. 4

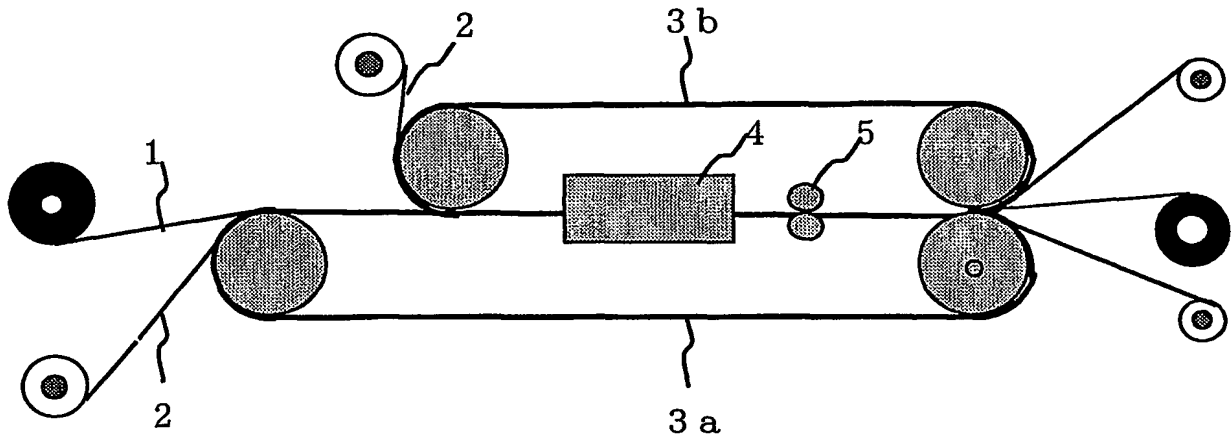
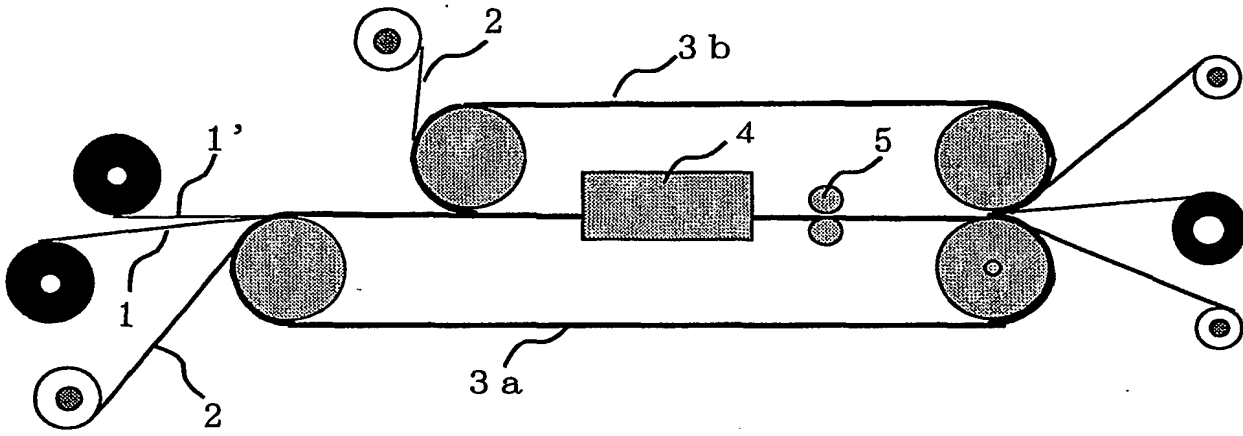


Fig. 5



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP03/04482

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ D21H13/50, H01M4/96

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl⁷ D21H11/00-27/42, H01M4/86-4/98

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2003 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
WPIL, D21H13/50

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|--|-----------------------|
| X A | JP 2000-331892 A (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 30 November, 2000 (30.11.00), Full text (Family: none) | 1-7 8-17 |
| X A | JP 2000-36433 A (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 02 February, 2000 (02.02.00), Full text (Family: none) | 1-7 8-17 |
| A | JP 9-324390 A (Toray Industries, Inc.), 16 December, 1997 (16.12.97), Par. Nos. [0024] to [0031] (Family: none) | 1-17 |

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

| | |
|---|--|
| * Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed | "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family |
|---|--|

| | |
|---|--|
| Date of the actual completion of the international search 26 June, 2003 (26.06.03) | Date of mailing of the international search report 08 July, 2003 (08.07.03) |
|---|--|

| | |
|--|--------------------|
| Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office | Authorized officer |
| Facsimile No. | Telephone No. |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/04482

| C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT | | |
|---|---|-----------------------|
| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
| A | JP 8-283084 A (New Oji Paper Co., Ltd.), 29 October, 1996 (29.10.96), Par. No. [0005] (Family: none) | 1-17 |
| A | JP 7-220735 A (Nippon Carbon Co., Ltd.), 18 August, 1995 (18.08.95), Full text (Family: none) | 1-17 |

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ D21H13/50, H01M4/96

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ D21H11/00-27/42

Int. Cl⁷ H01M4/86-4/98

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2003年

日本国登録実用新案公報 1994-2003年

日本国実用新案登録公報 1996-2003年

国際調査で使用了電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

WPIL D21H13/50

C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求の範囲の番号 |
|-----------------|--|------------------|
| X A | J P 2000-331892 A (三菱レイヨン株式会社) 2000.11.30, 全文 (ファミリーなし) | 1-7 8-17 |
| X A | J P 2000-36433 A (三菱レイヨン株式会社) 2000.02.02, 全文 (ファミリーなし) | 1-7 8-17 |
| A | J P 9-324390 A (東レ株式会社) 1997.12.16, 【0024】 ~ 【0031】 (ファミリーなし) | 1-17 |

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

26.06.03

国際調査報告の発送日

08.07.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

山崎 利直



4S

2932

電話番号 03-3581-1101 内線 3472

| C (続き) . 関連すると認められる文献 | | |
|-----------------------|--|------------------|
| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求の範囲の番号 |
| A | J P 8-283084 A (新王子製紙株式会社) 1996.10.29, 【0005】 (ファミリーなし) | 1-17 |
| A | J P 7-220735 A (日本カーボン株式会社) 1995.08.18, 全文 (ファミリーなし) | 1-17 |

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT OR DRAWING
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- GRAY SCALE DOCUMENTS
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.